

51

Int. Cl.:

G 03 c, 7/38

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

57 b, 7/38

10

11

# Offenlegungsschrift 2032 171

21

Aktenzeichen: P 20 32.171.5

22

Anmeldetag: 30. Juni 1970

43

Offenlegungstag: 13. Januar 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

81

Aktenzeichen: —

64

Bezeichnung: Lichtempfindliches farbfotografisches Material

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Agfa-Gevaert AG, 5090 Leverkusen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt. Boie, Immo, Dr., 5000 Köln; Schulte, Walter, Dr., 5670 Opladen; Pelz, Willibald, Dr., 5000 Köln

DT 2032171

Hs./Od

Lichtempfindliches farbfotografisches Material

Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches farbfotografisches Material mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, das Indazolonderivate als Kuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilbildes enthält.

Es ist bekannt, farbige fotografische Bilder durch chromogene Entwicklung herzustellen, d.h. dadurch, daß man bildmäßig belichtete Silberhalogenidemulsionsschichten in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter farbbildender Entwicklersubstanzen - sogenannter Farentwickler - entwickelt, wobei das in Übereinstimmung mit dem Silberbild entstehende Oxydationsprodukt der Entwicklersubstanzen mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Farbstoffbildes reagiert. Als Farentwickler werden gewöhnlich aromatische, primäre aminogruppenenthaltende Verbindungen, insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp, verwendet.

An die Farbkuppler, sowie an die daraus durch chromogene Entwicklung erhaltenen Farbstoffe werden in der Praxis eine Reihe von Forderungen gestellt. So soll die Kupplungsgeschwindigkeit der Farbkuppler mit dem Oxydationsprodukt des Farentwicklers möglichst groß sein. Die Farbkuppler sowie die daraus erhaltenen Farbstoffe müssen hinreichend stabil sein gegenüber Licht, erhöhter Temperatur und Feuchtigkeit. Dies gilt sowohl für frisches Material, als auch für verarbeitetes Material. Beispielsweise darf der in den Bildweißen des verarbeiteten Materials noch vorhandene Restkuppler nicht ver-

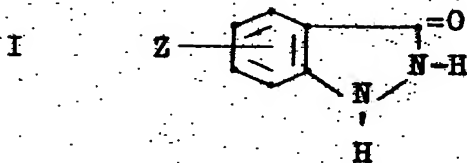
gilben. Außerdem sollen die Farbstoffe hinreichend beständig sein gegenüber gasförmigen reduzierenden oder oxydierenden Agentien. Sie müssen ferner diffusionsfest in der Bildschicht verankert sein und sollen sich bei der chromogenen Entwicklung als möglichst feines Korn abscheiden. Weiterhin dürfen die mechanischen Eigenschaften der Schichten durch die Farbkuppler nicht beeinträchtigt werden. Schließlich müssen sie aus den Farbkupplern bei der chromogenen Entwicklung entstehenden Farbstoffe eine günstige Absorptionskurve aufweisen mit einem Maximum, das der Farbe des jeweils gewünschten Teilbildes entspricht, und möglichst geringen Nebenabsorptionen. So soll im Idealfall ein Purpurfarbstoff grünes Licht nahezu vollständig absorbieren und blaues sowie rotes Licht weitgehend durchlassen.

Als Purpurkuppler, d.h. als Farbkuppler, die zur Erzeugung des purpurnen Farbbildes geeignet sind, werden im allgemeinen Verbindungen verwendet, die sich vom 2-Pyrazolon-5 ableiten. Zuweilen werden auch Indazolonderivate als Purpurkuppler verwendet. Hierzu sei verwiesen auf die deutsche Patentschrift 918 484, die deutsche Auslegeschrift 1 130 287 und das englische Patent 1 182 202. Als vorteilhaft hierbei erweist es sich, daß die aus den Indazolonen hergestellten Farbstoffe bei hoher Tropenbeständigkeit nur geringe Nebenabsorptionen im blauen und roten Spektralbereich aufweisen. Ein grundlegender Nachteil aller bisher bekannten Indazolonderivate besteht darin, daß viele gebräuchliche farbbildende Entwickler, wie etwa 2-Amino-5-diäthylaminotoluol oder 2-Amino-5-(n-äthyl-n-β-methansulfonamidoäthylamino)-toluol kein oder nur ein äußerst schwaches Purpurbild ergeben. Die bisher bekannten Patente beschränken sich in ihren Beispielen auf die Anwendung von N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin als Farbentwickler, das brillante Farbstoffe mit Absorptionsmaxima um 560 nm liefert.

Dieser Entwickler ist jedoch aus verschiedenen Gründen, vor allem wegen seiner Toxizität zur Herstellung von Papierbildern und anderem Farbmateriale wenig geeignet. Statt dessen wird häufig N-Butyl-N- $\omega$ -sulfo-butyl-p-phenylendiamin verwendet, das mit Indazolonen Purpurbilder mit guter Farbdichte liefert. Jedoch werden auf diese Weise Farbstoffe mit Absorptionsmaxima um und über 580 nm erhalten. Selbst der relativ kurzwellig absorbierende Farbstoff, der aus dem in der deutschen Auslegeschrift 1 130 287 beschriebenen Kuppler 1 mit N-Butyl-N- $\omega$ -sulfo-butyl-p-phenylendiamin als Entwickler entsteht, hat ein Absorptionsmaximum bei 577 nm. Das führt zu blaustichigen Purpurbildern.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Purpurkuppler mit Indazolonstruktural zu finden, die mit N-Butyl-N- $\omega$ -sulfo-butyl-p-phenylendiamin als Entwickler Purpurfarbstoffe mit geeignetem, unter 580 nm liegendem Absorptionsmaximum bilden.

Es wurde nun gefunden, daß derartige Farbstoffe erhalten werden können, wenn Indazolone verwendet werden, die am Benzolring eine Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Aroxy- oder Aralkylgruppe tragen. Gegenstand der Erfindung ist daher ein lichtempfindliches farbfotografisches Material mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Purpurkuppler der folgenden Formel I:



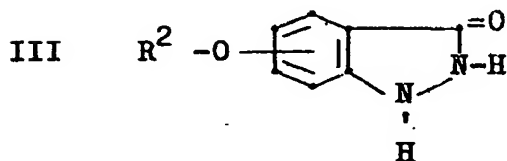
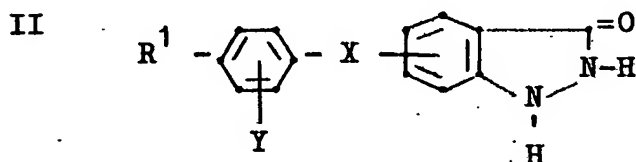
worin

- Z Alkoxy mit bis zu 20 C-Atomen, vorzugsweise Methoxy, substituiert durch eine Phenylgruppe (Benzyloxy) oder einen Alkoxyrest mit 8 bis 20 C-Atomen;

Cycloalkoxy, z.B. Cyclohexoxy;  
 Aroxy, vorzugsweise Phenoxy; oder  
 Aralkyl, insbesondere Benzyl bedeutet.

Um eine ausreichende Diffusionsfestigkeit der Kuppler zu erzielen werden solche Indazolonderivate bevorzugt, in denen Z einen größeren Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens 8 C-Atomen beinhaltet. Die oben erwähnten Substituenten können daher ihrerseits weiter substituiert sein.

Besonders geeignet sind Kuppler, die einer der beiden Formeln II und III entsprechen:



worin:

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Alkyl;

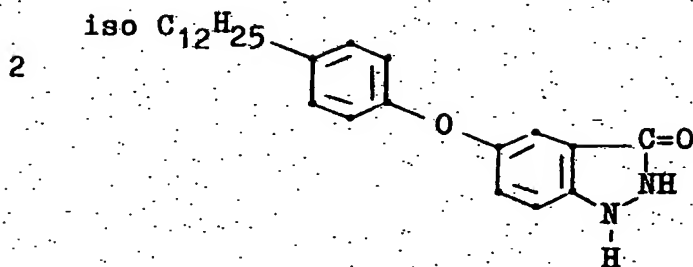
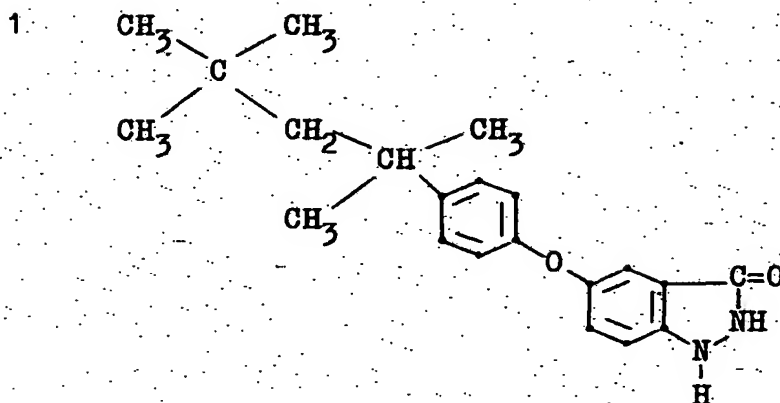
R<sup>2</sup> Alkyl mit bis zu 20 C-Atomen, vorzugsweise Benzyl oder einen Alkylrest mit 8 bis 20 C-Atomen, oder Cyclohexyl;

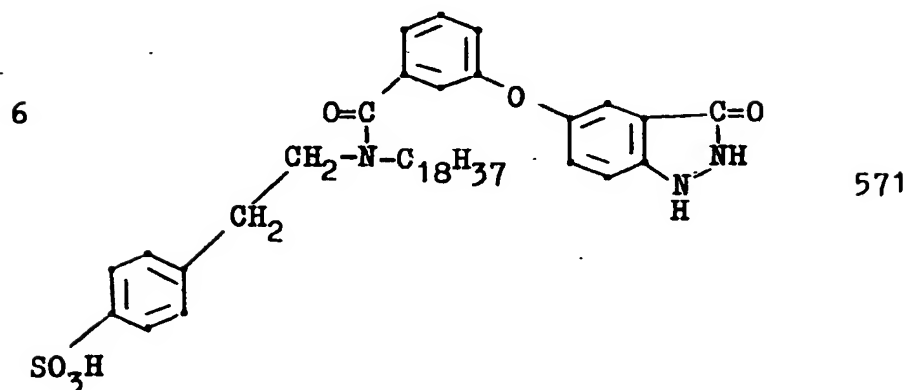
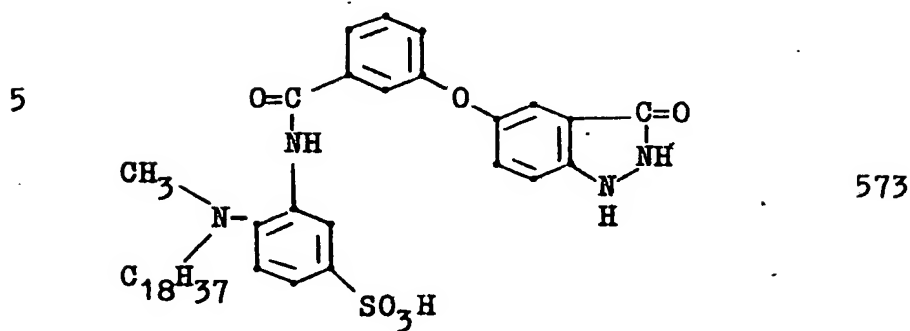
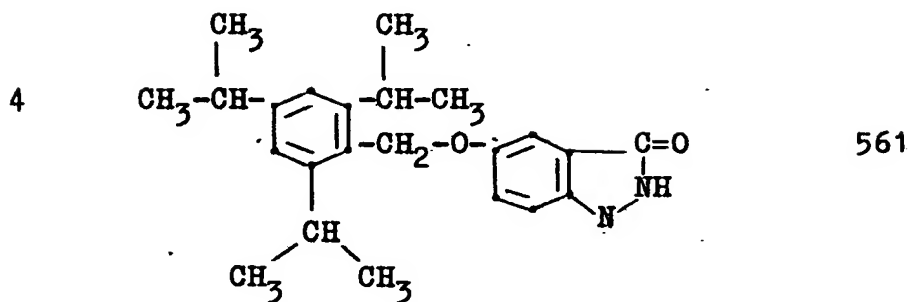
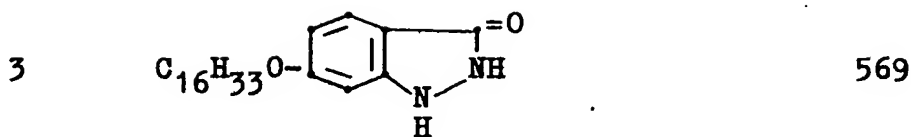
X -O- oder -CH<sub>2</sub>-; und

Y Wasserstoff, Sulfo, Carboxyl, Carbamyl, Sulfonyl,  
Alkoxy oder Aroxy;

R<sup>2</sup> und wenigstens einer der Substituenten R<sup>1</sup> und Y enthalten  
einen größeren Kohlenwasserstoff mit wenigstens 8  
C-Atomen.

Als besonders geeignet haben sich die folgenden Kuppler  
erwiesen. Das Absorptionsmaximum ( $\lambda_{\max}$ ) der mit N-Butyl-N-  
 $\omega$ -sulfo-butyl-p-phenylendiamin erhaltenen Farbstoff ist in  
nm angegeben.

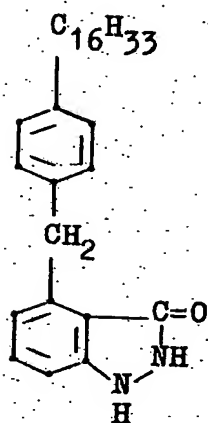




7

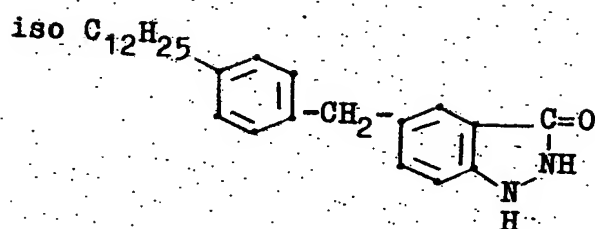
2032171

7



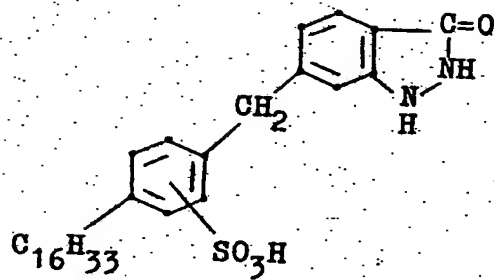
565

8



569

9



573

A-G 664

- 7 -

109883/1509



Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Purpurkuppler geht man im allgemeinen aus von geeignet substituierten o-Nitrobenzoesäuren, die zu den o-Aminobenzoesäuren reduziert, mit Natriumnitrit oder Amylnitrit diazotiert und dann mit  $\text{SnCl}_2$  reduziert werden. Die gebildeten o-Hydrazino-benzoesäuren lassen sich leicht unter Ringschluß in die Indazolone überführen. Die Indazolonekuppler der Formel II, in denen X  $-\text{CH}_2-$  bedeutet, können hergestellt werden, indem Indazolonecarbonsäurechlorid (zweifach acetyliert) in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  mit einem geeignet substituierten Benzol (beispielsweise Cetylbenzol) zum Keton umgesetzt wird, dessen Ketogruppe anschließend mit Hydrazinhydrat zur Methylengruppe reduziert wird. Zur Erläuterung sei im folgenden die Herstellung einiger Kuppler im Detail beschrieben.

#### Kuppler 1

60 g 3-Brom-6-nitro-benzoesäure und 90 g p-(1,1,3,3-Tetramethyl-butyl)-phenol werden in 700 ml Butanol gelöst, mit fester KOH auf pH 10 gestellt und 15 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphase wird eingeeengt, der Rückstand heiß in Acetonitril gelöst und abgekühlt. Man erhält 50 g ölige 2-Nitro-5-(p-1,1,3,3-tetramethyl-butyl-phenoxy)-benzoesäure (A).

#### 2-Amino-5-(p-1,1,3,3-tetramethyl-butyl-phenoxy)-benzoesäuremethylester (B)

50 g A werden in 750 ml Methanol bei 50 atü und  $70^\circ\text{C}$  in Anwesenheit von Palladiumkohle hydriert. Man filtriert, stellt mit konzentrierter Salzsäure auf pH 4 und engt im Vakuum ein. Der Rückstand wird mit einem Überschuß an ätherischer Lösung von Diazomethan versetzt. Nach einer Stunde filtriert man und engt ein.  
Ausbeute: 40 g B; Öl.

5-(p-1,1,3,3-Tetramethyl-butyl-phenoxy)-indazolone (Kuppler 1)

40 g B werden in Eisessig gelöst, mit 100 ml konzentrierter Salzsäure versetzt, und bei 10 - 15°C mit Amylnitrit diazotiert. Man rührt 1 Stunde bei 10 - 15°C nach, zerstört den Nitritüberschuß mit Harnstoff und gibt bei 5 - 10°C, 65 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 150 ml konzentrierter Salzsäure hinzu. Nach einer Stunde wird mit Wasser verdünnt und von der ausgefallenen Schmiere abdekantiert. Letztere wird mit 2n KOH 7 Minuten zum Sieden erhitzt, in Eis/HCl ausgefällt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man nimmt die wasserhaltige Schmiere mit heißem Essigester auf, trennt die Essigesterphase ab und trocknet sie über Calciumchlorid. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit heißem Ligroin digeriert und abgesaugt. Ist eine weitere Reinigung erwünscht, kann über Kieselgel (Laufmittel : Essigester) chromatographiert werden. Ausbeute: 10 g Kuppler 1; Fp. 189°C.

Kuppler 3

45 g 2-Nitro-4-hydroxy-benzoesäure, 100 ml Wasser, 200 ml Propanol, 30 g KOH und 90 g Cetyl bromid werden 15 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei durch weitere KOH-Zugabe der pH-Wert auf 9 gehalten wird. Man kühlt ab, saugt ab und kristallisiert aus Äthanol um.

Ausbeute: 30 g 2-Nitro-4-cetoxy-benzoesäure (C); Fp. 70°C.

2-Amino-4-cetoxy-benzoesäure (D)

30 g C werden in 250 ml Propanol bei 60°C und 50 atü in Anwesenheit von Palladiumkohle hydriert. Man filtriert heiß, säuert mit konzentrierter Salzsäure an, kühlt und saugt ab.

Ausbeute: 18 g D

40

18 g D werden bei 20°C mit einem Überschuß an Diazomethan in Äther versetzt. Nach einer Stunde wird filtriert und eingeengt.

Ausbeute: 16 g E

6-Cetoxy-indazon (Kuppler 3)

16 g E werden in heißem Eisessig gelöst, mit 50 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und bei 10 - 15°C mit Amylnitrit diazotiert. Man rührt 1 Stunde bei 20°C nach, zerstört den Nitritüberschuß mit Harnstoff und versetzt bei 0 - 5°C mit einer Lösung von 28 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 60 ml konzentrierter Salzsäure. Nach einer Stunde wird mit Wasser verdünnt, abgesaugt, 5 Minuten in 2n KOH gekocht und mit Eis/HCl ausgefällt. Nach dem Absaugen wird je einmal aus Methanol und Ligroin umkristallisiert.

Ausbeute: 5 g Kuppler 3; Fp. 203°C.

Kuppler 5

3-Methyl-4-nitrophenyl-3'-methylphenyläther (F)

200 g 3-Brom-6-nitro-toluol, 600 g m-Kresol und 450 ml Natriummethylat-Lösung (die 2 Mol Na in Methanol gelöst enthält) werden in Gegenwart von wenig Cu-Pulver zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Methanols erhitzt man 5 Stunden auf 130°C. Nach dem Abkühlen wird in Wasser eingerührt mit 2n-KOH alkalisch gestellt und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wird mit 2n-KOH ausgeschüttelt, mit Aktivkohle und Bleicherde behandelt und eingeengt. Der Rückstand wird aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

Ausbeute: 100 g F; Fp. 47 - 48°C.

11

3-(4'-nitro-3'-carboxy-phenoxy)-benzoesäure (G)

70 g F werden in 1,4 l Wasser und 1,4 l Pyridin gelöst. Bei 80 - 90°C gibt man portionsweise 900 g  $\text{KMnO}_4$  hinzu. Nach 12 Stunden wird abgesaugt mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und zweimal ausgeäthert.

Die Ätherphase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in verdünnter Kalilauge gelöst und mit Essigsäure auf pH 5 gestellt. Man kühlt und saugt ab.

Das Filtrat wird mit konzentrierter Salzsäure versetzt, gekühlt und abgesaugt.

Man erhält 35 g G; Fp. 110°C.

Hydrochlorid der 3-(4'-amino-3'-carboxy-phenoxy)-benzoesäure (H)

Die Reduktion von G erfolgt in Wasser bei pH 9, 80°C und 50 atü  $\text{H}_2$  in Gegenwart von Pd-Kohle.

Nach dem Filtrieren wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, gekühlt und abgesaugt.

Ausbeute 80 % der Theorie.

5-(3'-carboxy-phenoxy-)indazolon (I)

50 g H werden in 150 ml verdünnter Natronlauge gelöst. Man setzt 15 g  $\text{NaNO}_2$  zu und läßt diese Lösung bei 0° - 10°C in 150 ml konzentrierter Salzsäure und 50 ml Wasser eintropfen.

Nachdem man 1 Stunde bei 10°C nachgerührt hat, zerstört man das überschüssige Nitrit mit Harnstoff und läßt die Lösung anschließend in eine Lösung von 130 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 300 ml konzentrierter Salzsäure eintropfen. Nach 1 Stunde

saugt man ab und kocht den Rückstand 30 Minuten in einem Gemisch aus 2,7 l Wasser und 800 ml konzentrierter Salzsäure.

Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 35 g I; Fp. 210°C.

10 g I werden in 50 ml Acetanhydrid 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Der Überschuß Acetanhydrid wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 60 ml Thionylchlorid und einigen Tropfen Dimethylformamid 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Anschließend destilliert man das überschüssige Thionylchlorid ab, verreibt den Rückstand mit Petroläther und saugt ab. Man erhält 10 g Säurechlorid von I (2-fach acetyliert).

6 g Säurechlorid werden zu einer heißen Lösung von 7,5 g 3-Amino-4-(N-methyl-N-octadecylamino)-benzolsulfonsäure in 100 ml Tetrahydrofuran und 20 ml Triäthylamin gegeben. Man erhitzt 4 Stunden am Rückfluß, rührt in Eis/HCl ein, dekantiert ab, kocht 2 Minuten mit 2 n-NaOH und füllt mit Eis/HCl aus. Nach dem Absaugen wird mit Wasser gewaschen, der Rückstand in Methanol heiß gelöst und filtriert. Nach dem Erkalten wird erneut filtriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Nach 2-maligem Auskochen mit Aceton erhält man als Rückstand 4 g reinen Kuppler 5; Fp. über 200°C.

#### Kuppler 7

0,1 Mol Diacetyl-indazol-4-carbonsäurechlorid, das aus 3-Amino-phthalsäure über Indazolringschluß, Acetylierung und Umsetzung mit Thionylchlorid leicht zugänglich ist, und 0,2 Mol Cetylbenzol werden in 500 ml trockenem Schwefelkohlenstoff zum Sieden erhitzt. Nach portionsweiser Zugabe von 0,5 Mol AlCl<sub>3</sub> erhitzt man 10 Stunden am Rückfluß, gießt dann auf Eis/HCl, dampft den Schwefelkohlenstoff ab und saugt ab. Den Rückstand kocht man 5 Minuten in 2n-NaOH, kühlt ab, dekantiert ab, wäscht mit Wasser nach und kristallisiert nach dem Trocknen aus Essigester um. Man erhält 4-(p-Cetylbenzoyl)-indazol (K) in 60 %iger Ausbeute; Fp. 109°C.

4-(p-Cetylbenzyl)-indazolon (Kuppler 7)

23 g K werden mit 5 g NaOH, 25 ml Hydrazinhydrat und 200 ml Triglykol im offenen Gefäß 1 Stunde auf 200°C erhitzt. Nach dem Einrühren in Eis wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und abgesaugt. Man erhält 5 g Kuppler 7; Fp. 114°C.

Die erfindungsgemäßen Purpurkuppler geben bei der Kupplung mit Farentwickleroxydationsprodukten, insbesondere solchen vom p-Phenylendiamintyp, brillante Farbstoffe mit sehr geringen Nebenabsorptionen. Als besonderer Vorteil stellt sich heraus, daß die Kuppler insbesondere mit N-Butyl-N- $\omega$ -sulfobutyl-p-phenylendiamin als Farentwickler Farbstoffe ergeben mit einer sehr günstigen Lage des Absorptionsmaximums um 550 bis 570 nm. Das Absorptionsmaximum ist damit, verglichen mit dem Absorptionsmaximum vergleichbarer Farbstoffe aus dem gleichen Entwickler und bekannten Indazolonen deutlich in Richtung kleinerer Wellenlängen verschoben. Die Farbstoffe erweisen sich als sehr stabil, insbesondere gegenüber feuchter Wärme.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen somit wertvolle Farbkuppler dar, die bei der chromogenen Entwicklung purpurne Farbstoffe mit ausgezeichneten Stabilitätseigenschaften ergeben. Sie eignen sich in hervorragender Weise für die Verwendung in lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten farbfotografischer Ein- oder Mehrschichtenmaterialien. Die Purpurkuppler müssen jedoch nicht unbedingt den lichtempfindlichen Schichten einverleibt sein; es ist vielmehr auch möglich, sie in einer Bindemittelschicht unterzubringen, die einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht benachbart ist.

Die erfindungsgemäßen Purpurkuppler können nach einer der bekannten Methoden der Silberhalogenidemulsion oder aber auch einem anderen Bindemittelgemisch einverleibt werden. sofern es sich bei den erfindungsgemäßen Kupplern um sogenannte Emulgierkuppler handelt, d.h. um hydrophobe Verbindungen; geschieht die Einarbeitung in bekannter Weise durch Lösen in geeigneten organischen Lösungsmitteln, z.B. in Estern, aliphatischer Carbonsäure, insbesondere in Essigester oder Methylenchlorid und Einemulgieren dieser Lösung in die gießfertige Silberhalogenidemulsion. Diese Methode kann in vorteilhafter Weise durch die gleichzeitige Verwendung von öligen Kupplerlösungsmitteln modifiziert werden. Dieses Verfahren ist aus den amerikanischen Patentschriften 2 304 940 und 2 322 027 bekannt.

Soweit es sich bei den erfindungsgemäßen Purpurkupplern jedoch um alkalilösliche Kuppler handelt, werden sie in üblicher Weise der Silberhalogenidemulsion oder der Gießlösung für eine andere Bindemittelschicht in Form einer wäbrig-alkalischen Lösung zugesetzt.

Als lichtempfindliche Emulsionen eignen sich Emulsionen von Silberhalogeniden wie Silberchlorid, Silberbromid oder Gemischen davon, evtl. mit einem geringen Gehalt an Silberjodid bis zu 10 Mol-% in einem der üblicherweise verwendeten hydrophilen Bindemittel wie Protein, insbesondere Gelatine, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Cellulosederivaten, wie Carboxy-

alkylcellulose, insbesondere Carboxymethylcellulose oder Derivaten der Alginsäure.

Die Emulsionen können auch chemisch sensibilisiert werden, z.B. durch Zusatz schwefelhaltiger Verbindungen bei der chemischen Reifung, beispielsweise Allylisothiocyanat, Allylthioharnstoff, Natriumthiosulfat und ähnliche. Als chemische Sensibilisatoren können ferner auch Reduktionsmittel, z.B. die in den belgischen Patentschriften 493 464 oder 568 687 beschriebenen Zinnverbindungen, ferner Polyamide wie Diäthylentriamin, oder Aminomethansulfinsäurederivate, z.B. gemäß der belgischen Patentschrift 547 323 verwendet werden.

Geeignet als chemische Sensibilisatoren sind auch Edelmetalle bzw. Edelmetallverbindungen wie Gold, Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium oder Rhodium. Diese Methode der chemischen Sensibilisierung ist in dem Artikel von R. Koslowsky, Z.Wiss.Phot. 46, 65 - 72, (1951) beschrieben.

Es ist ferner möglich, die Emulsionen mit Polyalkylenoxiderivaten zu sensibilisieren, z.B. mit Polyäthylenoxid eines Molekulargewichts zwischen 1000 und 20 000, ferner mit Kondensationsprodukten von Alkylenoxiden und aliphatischen Alkoholen, Glykolen, cyclischen Dehydratisierungsprodukten von Hexitolen, mit alkyl-substituierten Phenolen, aliphatischen Carbonsäuren, aliphatischen Aminen, aliphatischen Diaminen und Amiden. Die Kondensationsprodukte haben ein Molekulargewicht von mindestens 700, vorzugsweise von mehr als 1000. Zur Erzielung besonderer Effekte kann man diese Sensibilisatoren selbstverständlich kombiniert verwenden, wie in der belgischen Patentschrift 537 278 und in der britischen Patentschrift 727 982 beschrieben.

Die farbkupplerhaltigen Emulsionen können ferner spektrale Sensibilisatoren enthalten, z.B. die üblichen Mono- oder Polymethinfarbstoffe, wie Cyanine, Hemicyanine, Streptocyanine, Merocyanine, Oxonole, Hemioxonole, Styrylfarbstoffe



16

oder andere, auch drei- oder mehrkernige Methinfarbstoffe, beispielsweise Rhodacyanine oder Neocyanine. Derartige Sensibilisatoren sind beispielsweise beschrieben in dem Werk von F.M. Hamer "The Cyanine Dyes and Related Compounds", (1964) Interscience Publishers John Wiley and Sons. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Farbkuppler jedoch in solchen Emulsionen verwendet, die für grünes Licht sensibilisiert sind.

Die Emulsionen können die üblichen Stabilisatoren enthalten, wie z.B. homöopolare oder salzartige Verbindungen des Quecksilbers mit aromatischen oder heterocyclischen Ringen, wie Mercapto-triazole, einfache Quecksilbersalze, Sulfoniumquecksilberdoppelsalze und andere Quecksilberverbindungen. Als Stabilisatoren sind ferner geeignet Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppe substituiert sind. Derartige Verbindungen sind in dem Artikel von Birr, Z.Wiss.Phot. 47, 2 - 58 (1952) beschrieben. Weitere geeignete Stabilisatoren sind u.a. heterocyclische Mercaptoverbindungen, z.B. Phenylmercaptotetrazol, quaternäre Benzthiazolderivate, Benztriazol und ähnliche.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Formaldehyd oder halogensubstituierten Aldehyden, die eine Carboxylgruppe enthalten, wie Mucobromsäure, Diketonen, Methansulfonsäureester, Dialdehyden und dergleichen.

Zur Erzeugung des purpurnen Teilbildes werden die gebräuchlichen Farhentwickler verwendet, z.B. die üblichen aromatischen, mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen des p-Phenylendiamintyps.

Brauchbare Farhentwickler sind beispielsweise N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin, Monomethyl-p-phenylendiamin, N-Butyl-N-ω-sulfoethyl-p-phenylendiamin und dergl. Weitere brauchbare Farhentwickler sind beispielsweise beschrieben in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3000 bis 3025 (1951).

109883/1509

A-G 664

- 16 -

17

Bevorzugte Anwendung finden solche Entwickler, in denen die beiden zur primären Aminogruppe benachbarten Positionen unsubstituiert sind.

#### Beispiel 1

10 g Kuppler 1 werden in 50 ml Essigester gelöst und nach Zusatz von 10 g Dibutylphthalat in 200 ml einer 5 %igen Gelatinelösung, die 1,6 g dodecylbenzolsulfonsaures Natriumsalz enthält, bei 60°C emulgiert. Anschließend wird mit 850 g einer 7,5 %igen Gelatinelösung, die in dispergierter Form 19,25 g Silberbromid enthält, vermischt und nach Verdünnen mit Wasser bis zum Erreichen der Gießviskosität auf einem transparenten Schichtträger vergossen. Nach dem Trocknen wird der Film hinter einem Graukeil belichtet und in einem Farbentwickler der folgenden Zusammensetzung entwickelt.

6 g N-Butyl-N- $\omega$ -sulfobutyl-p-phenylendiamin  
4 g Hydroxylaminhydrochlorid  
4 g wasserfreies Natriumsulfit  
1 g Kaliumbromid  
100 g Kaliumcarbonat  
Wasser auf 1000 ml

Nach dem Belichten und Fixieren erhält man einen purpurfarbenen Keil ( $\lambda_{\text{max.}}$  564 nm).

Beispiel 2

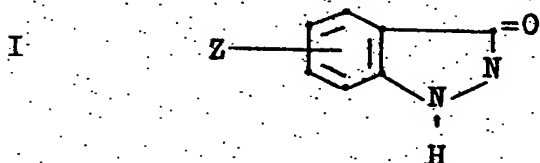
18

10 g Kuppler 5 werden in 500 ml verdünntem NaOH gelöst und bei pH 9 mit Emulsion, die 19,25 g AgBr enthält, und 750 g 7,5 %iger Gelatine versetzt und mit Wasser bis zur Gießviskosität verdünnt. Die weitere Verarbeitung wird wie in Beispiel 1 vorgenommen und liefert einen purpurnen Farbkeil ( $\lambda_{\text{max.}}$  573 nm).

Patentansprüche:

19

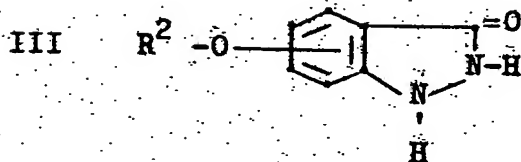
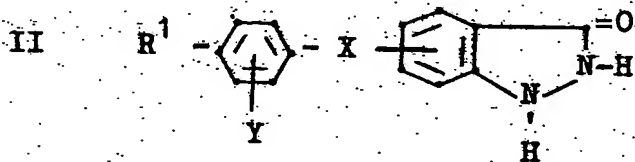
- (1) Lichtempfindliches fotografisches Material mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Purpurkuppler der folgenden Formel:



worin

Z Alkoxy mit bis zu 20 C-Atomen, Cycloalkoxy, Aroxy, oder Aralkyl bedeutet.

2. Lichtempfindliches fotografisches Material nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Purpurkuppler einer der folgenden Formeln:



worin bedeuten:

20

$R^1$  Wasserstoff oder Alkyl;

$R^2$  Alkyl mit bis zu 20 C-Atomen oder Cyclohexyl;

X -O- oder  $-CH_2-$ ; und

Y Wasserstoff, Sulfo, Carboxyl, Carbamyl, Sulfonyl, Alkoxy oder Aroxy;

$R^2$  und wenigstens einer der Substituenten  $R^1$  und Y enthalten größeren Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens 8 C-Atomen.